

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110115

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

---

(51)Int.Cl. C09C 3/06  
C01G 23/04  
C09C 1/36  
C09C 3/08

---

(21)Application number : 08-287370

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 09.10.1996

(72)Inventor : ISHIMURA YASUO  
MARUBAYASHI YASUSHI  
KATO HIROSHI

---

## (54) PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE PIGMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a titanium dioxide pigment by which difficulty of the operation and lowering of production efficiency when producing the titanium dioxide pigment by coating with a porous silica is avoided by adding a silicic acid salt and an acid to an aqueous slurry of the titanium dioxide pigment while keeping the slurry acidic and thereafter neutralizing the slurry by an alkali.

**SOLUTION:** A coating layer of porous silica on the surface of a titanium dioxide particle by adding a silicic acid salt (preferably a water-glass, etc.) and an acid (e.g. sulfuric acid) to an aqueous slurry of the titanium dioxide pigment while keeping the slurry in pH1-4, preferably pH2-3 and further neutralizing the slurry by an alkali. The aqueous slurry of the titanium dioxide is preferably obtained by regulating the pH of the slurry to  $\geq 9$  by an alkali compound such as sodium hydroxide, dispersing the titanium dioxide and adding an acid to regulate the pH to 2-3. The slurry concentration is preferably 200-400g/L. The coating amount of the porous silica is preferably 2-5wt.% based on the weight of the titaniumdioxide.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 1 0 1 1 5

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 4 月 2 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09C 3/06			C09C 3/06	
C01G 23/04			C01G 23/04	B
C09C 1/36			C09C 1/36	
3/08			3/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 8 7 3 7 0

(22) 出願日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 0 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 3 5 4

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 3 番 1 5 号

(72) 発明者 石村 安雄

三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 丸林 裕史

三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 加藤 拓

三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン顔料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水性塗料、特にエマルション塗料系に好適であり、分散作業性に優れ、かつ建築用塗料、工業用塗料、プラスチック組成物、インキとして汎用的に利用できる二酸化チタン顔料を得る。

【解決手段】 二酸化チタン顔料の水性スラリーの pH を 1 ~ 4 に保持しながらケイ酸塩と酸を添加し、その後アルカリを添加して、顔料粒子表面に多孔質シリカを被覆する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】二酸化チタン顔料の水性スラリーの pH を 1 ～ 4 に保持しながらケイ酸塩と酸を添加し、その後アルカリを添加して多孔質シリカを被覆することを特徴とする二酸化チタン顔料の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 において多孔質シリカの被覆処理後ポリオール化合物、アミン系化合物、カルボン酸系化合物を単独もしくは複合して被覆処理することを特徴とする二酸化チタン顔料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性分散体用の二酸化チタン顔料の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】塗料分野においては、地球環境の安全や作業環境の安全、衛生面、さらには省資源化などへの対応ともあいまって、水性溶媒系塗料への指向がいつそう強まってきている。

【 0 0 0 3 】ところで、水性溶媒系塗料、とりわけエマルジョン塗料は、常乾型のものが多く、また臭気、火気への安全性に優れ、かつ塗装作業性が良好であるなど多くの長を有しているところから、今日、工業用や家庭用の塗料として種々の適用分野において多量に使用されている。

【 0 0 0 4 】しかして、エマルジョン塗料は、基本的には主要構成成分であるビヒクルの合成樹脂エマルジョンに顔料を配合、分散させたものであるが、この分散過程で強い機械的衝撃を受けるとエマルジョン系が破壊されて安定性を失いやすく、溶剤型ビヒクル系塗料のように強力な剪断力下での分散処理が困難である場合が少なくない。このため通常、種々の分散剤や増粘剤などの存在下に水性媒体中に二酸化チタン顔料のほか、体質顔料などを懸濁、分散させて高濃度顔料スラリーを調製し、該顔料スラリーを樹脂エマルジョンに添加して塗料化することが行われている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記分散剤は、分散作業性を改善する上で有用なものではあるが、反面例えば塗膜の耐水性などの塗膜物性を損なったり、また二酸化チタン顔料の分散性付与には有用であっても体質顔料の分散性を損ない易かったりするなど、改善を要する問題点も少なくない。このため分散剤の不存在下もしくは添加量を極力少なくし得るような易分散性顔料、とりわけ主要構成成分である二酸化チタン顔料について強く希求されている。従来、易分散性二酸化チタン顔料を得るために二酸化チタン顔料粒子表面にシリカを被覆処理することが試みられてきた。この処理方法においては、シリカ被覆二酸化チタン顔料を含むスラリーやケーキのチキソトロピック粘性により、濾過、洗浄工程における取扱い作業が困難になり生産効率の低下を

来すという問題点があった。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記二酸化チタン顔料粒子表面へのシリカ被覆処理の問題点についてその解決を図るべく、検討を重ねた結果、極めて多孔質なシリカを酸性側から急激に二酸化チタン粒子表面に処理することで、前記の取扱い作業の困難性や生産効率の低下などを実質的に回避しうることの知見を得、本発明を完成したものである。

10 【 0 0 0 7 】すなわち本発明は、

1. 二酸化チタン顔料の水性スラリーの pH を 1 ～ 4 に保持しながらケイ酸塩と酸を添加し、その後アルカリを添加して多孔質シリカを被覆することを特徴とする二酸化チタン顔料の製造方法、

2. 前記 1. の多孔質シリカの被覆処理後、ポリオール化合物、アミン系化合物、カルボン酸系化合物を単独もしくは複合して被覆処理することを特徴とする二酸化チタン顔料の製造方法である。

【 0 0 0 8 】本発明に用いる二酸化チタンは、たとえば硫酸チタン溶液を加水分解し、得られた含水酸化チタンを焼成するいわゆる硫酸法や、ハロゲン化チタンを気相酸化するいわゆる塩素法で製造されたものを用いることができ、その電子顕微鏡写真法による一次粒子の平均粒子径は 0. 1 ～ 1. 0  $\mu$ m 程度のものであって、その結晶形はアナタース型、ルチル型のいずれでもよく、さらにアナタース型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンとの混合物でもよい。尚、前記硫酸法の二酸化チタンにあっては、その製造工程でたとえば亜鉛、カリウム、アルミニウム、リチウム、ニオブ、マグネシウムなどの金属またはリンなどの化合物を焼成処理剤として添加することもでき、また塩素法二酸化チタンにあっては、その製造工程における四塩化チタンの酸化過程でたとえばアルミニウム、カリウムなどの化合物を処理剤として添加してもよい。

【 0 0 0 9 】本発明において、二酸化チタン粒子表面に多孔質シリカの被覆層を形成するには、まず、二酸化チタンの水性スラリーを調製する。スラリーの濃度は普通 1 0 0 ～ 6 0 0 g / l、望ましくは 2 0 0 ～ 4 0 0 g / l である。

40 【 0 0 1 0 】このスラリーはアルカリ化合物たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどにより pH を 9 以上に調製するのがよい。また、このスラリーに必要に応じ適当な分散剤たとえばリン酸塩、ケイ酸塩、ポリアクリル酸塩などを添加して二酸化チタンの分散をよくすることができる。リン酸塩としてヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなどを使用するときは、普通二酸化チタンに対し 0. 0 1 ～ 3 % ( P 換算重量 %) が望ましい添加量である。

50 【 0 0 1 1 】次に、二酸化チタンの水性スラリーに対して酸たとえば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸などを添

加して該スラリーの pH を 1~4、望ましくは pH 2~3 に調整する。

【0012】次に、二酸化チタンの水性スラリーに対して pH を 1~4、望ましくは 2~3 に保持しながらケイ酸塩及び酸を添加し、次いでアルカリで中和して多孔質シリカの被覆層を形成する。ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどの種々のケイ酸塩およびその他のケイ素化合物を使用することができる。特に水ガラスが好ましいものの一つである。二酸化チタン粒子表面に被覆する多孔質シリカの被覆量は、二酸化チタンの重量に対して  $\text{SiO}_2$  として 1~10 重量%、望ましくは 2~5 重量%であり、前記範囲より少なすぎると生産性の低下をきたす等の所望の効果が得られず、また、多すぎると経済的に有利でないばかりか塗膜光沢が損なわれやすかったりする。

【0013】ケイ酸塩は、予めその添加前に必要に応じて所定濃度になるように水または弱アルカリ水溶液で希釈し、所定量を添加する。中和時の二酸化チタン分散液の温度は適宜設定できるが、通常室温から 90℃ が適当である。

【0014】本発明においては、次に前記被覆処理スラリーを濾過、洗浄、乾燥し、粉碎処理して、表面被覆処理された二酸化チタン顔料として回収する。具体的には、中和反応後のスラリーは、一定時間、普通 10~60 分間、40~90℃ の温度で熟成後公知の方法に従って分別し、洗浄し、乾燥し、必要に応じて乾式粉碎などの工程を経て二酸化チタン顔料製品とする。この乾燥後の乾式粉碎は、通常ジェットミルやマイクロナイザーなどの気流粉碎機、ローラーミル、バルブライザーなどで行う。

【0015】なお、前記のようにして得られた二酸化チタン顔料は、必要に応じて種々の有機物を表面処理することもできる。前記有機物としては、種々のものを使用し得るが、たとえばポリオール系、アミン系、カルボン酸系のものがあり、具体例としては例えばトリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ステアリン酸、オレイン酸などが挙げられる。これらの添加量は、水性塗料系での例えば耐水性などの塗膜性能を損なわない範囲でなるべく少量であるのが望ましい。

【0016】

【実施例】

実施例 1

四塩化チタンを気相で酸化して得られた二酸化チタンを粉碎し、分級して  $\text{TiO}_2$  濃度 300 g/l の水性スラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液を添加してスラリー pH を 10.5 とした後、30 分間超音波分散を行った。次に該スラリー 4000 ml に硫酸を添加して pH を 2 に調製した。次いで攪拌下に、水性スラリーの pH を 2 に

保持しながら、水ガラス (JIS 3 号) 水溶液 ( $\text{SiO}_2$  換算で 150 g/l) 320 ml を硫酸と共に添加した。次いで 2 N の水酸化ナトリウム水溶液を約 1 ml/分の速度で 60 分間添加して、pH が 8 となるまで中和した。その後硫酸で pH を 7 に調整し、攪拌下に 60 分間熟成し、二酸化チタンスラリー (スラリー A) を得た。次にこのスラリーを濾過、水洗、乾燥、粉碎して多孔質シリカの被覆層を有する二酸化チタン顔料 (試料 A) を得た。

10 【0017】比較例 1

四塩化チタンを気相で酸化して得られた二酸化チタンを粉碎し、分級して  $\text{TiO}_2$  濃度 300 g/l の水性スラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液を添加してスラリー pH を 10.5 とした後、30 分間超音波分散を行った。該スラリー 4000 ml に水ガラス (JIS 3 号) 水溶液 ( $\text{SiO}_2$  換算で 150 g/l) 320 ml を攪拌しながら添加した。次いで硫酸を pH = 5~5.5 になるまで添加し、攪拌下に 60 分間熟成し、比較例の二酸化チタンスラリー (スラリー B) を得た。次にこのスラリーを濾過、水洗、乾燥、粉碎して高密度シリカの被覆層を有する二酸化チタン顔料 (試料 B) を得た。

20 【0018】比較例 2

四塩化チタンを気相で酸化して得られた二酸化チタンを粉碎し、分級して  $\text{TiO}_2$  濃度 300 g/l の水性スラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液を添加してスラリー pH を 10.5 とした後、30 分間超音波分散を行った。該スラリー 4000 ml に硫酸を添加して pH を 6~7 に調整した後、水ガラス (JIS 3 号) 水溶液 ( $\text{SiO}_2$  換算で 150 g/l) 320 ml と硫酸を pH = 6~7 に維持しながら添加し、攪拌下に 60 分間熟成し、比較例の二酸化チタンスラリー (スラリー C) を得た。次にこのスラリーを濾過、水洗、乾燥、粉碎して低密度 (多孔質) シリカの被覆層を有する二酸化チタン顔料 (試料 C) を得た。

30 【0019】比較例 3

四塩化チタンを気相で酸化して得られた二酸化チタンを粉碎し、分級して  $\text{TiO}_2$  濃度 300 g/l の水性スラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液を添加してスラリー pH を 10.5 とした後、30 分間超音波分散を行った。該スラリー 4000 ml に硫酸を添加して pH を 6~7 に調整した後、アルミン酸ソーダ水溶液 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 200 g/l) 240 ml と硫酸を pH = 6~7 に維持しながら添加し、攪拌下に 60 分間熟成し、比較例の二酸化チタンスラリー (スラリー D) を得た。次にこのスラリーを濾過、水洗、乾燥、粉碎してアルミナの被覆層を有する二酸化チタン顔料 (試料 D) を得た。

40 【0020】次に下記試験をおこなった。

試験例 1

実施例ならびに比較例の各スラリーをブフナー漏斗 (濾紙は JIS 2 種 1 枚使用) で濾過・脱水し、酸化チタン

の含水ケーキを得る。次に脱イオン水でこの濾過ケーキの中に含まれる夾雑イオンを洗浄する。濾液の比抵抗が  $8000 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$  になるまで洗浄した後、濾過ケーキ中の水分が  $45 \sim 50\%$  になるように脱水する。ついで、この濾過ケーキ  $50 \text{ g}$  をとり、 $30 \text{ cm}$  の

高さから鉄板の上へ自由落下させる。ケーキが鉄板上に落ちた後のケーキの状態からそのチキソトロピック性を判断した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 1 】

【 表 1 】

	ケーキの性状
実施例 1 (スラリー A)	固体状態を維持
比較例 1 (スラリー B)	液状化 (チキソトロピック性)
比較例 2 (スラリー C)	液状化 (チキソトロピック性)
比較例 3 (スラリー D)	固体状態を維持

【 0 0 2 2 】 表 1 から明らかなように、本発明の製造方法によって得られた二酸化チタン顔料の含水ケーキは比較例のものに比べチキソトロピック性が極めて低く、工場での濾過・洗浄・成型工程において取り扱い易いものである事がわかる。

【 0 0 2 3 】 試験例 2

実施例ならびに比較例の各試料  $90 \text{ g}$  を脱イオン水  $90 \text{ g}$  に加え、ディスパー (TK ラボディスパー、東京機工製) で  $10$  分間分散させ、得られた混合物の粘度を E 型粘度計 (剪断速度  $192 \text{ s}^{-1}$ ) で測定し、流動ベーストになるか調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 4 】

【 表 2 】

	スラリー化状態
実施例 1 (試料 A)	$10 \text{ cP}$ 以下
比較例 1 (試料 B)	$10 \text{ cP}$ 以下
比較例 2 (試料 C)	$10 \text{ cP}$ 以下
比較例 3 (試料 D)	スラリー化不可

【 0 0 2 5 】 表 2 より、本発明の製造方法によって得られた二酸化チタン顔料は極めて水分散性に優れており、分散剤を要さずエマルション等の水性塗料に使用することができるものであることがわかる。

【 0 0 2 6 】

【 発明の効果 】 本発明の二酸化チタン顔料の製造方法は、多孔質シリカ被覆二酸化チタン顔料を生産効率よく製造するために極めて有用であり、また当該製法によって得られた二酸化チタンは、とりわけ水性塗料、特にエマルション塗料系に好適なものである。このものは、分散作業性に優れており、建築用塗料や汎用の工業用塗料などに好適なものであるほか、プラスチック組成物、インキなどに使用できるはなはだ有用なものである。